

L1 ANSWER 1 OF 2 CAPLUS COPYRIGHT 2002 ACS

AN 1999:663410 CAPLUS

DN 131:260004

TI Recovery and recycle of materials from polymer electrolyte fuel cells

IN Hoshi, Nobuto; Ikeda, Masanori

PA Asahi Chemical Industry Co., Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 8 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
	.....	....	.....	.....	.....
PI	JP 11288732	A2	19991019	JP 1998-90048	19980402 <--

AB Polymer electrolyte fuel cells using gas diffusion electrodes having catalytic coatings, contg. metal catalyst loaded on conductive support and a H<sup>+</sup> conductive polymer, contacting sulfonate group contg. fluoropolymer ion exchanger electrolyte membranes are treated with a solvent to dissolve the fluoropolymer in th electrolyte membranes, and recover the insol. metal catalyst and support by sepn. from the soln. The sepd. insol. material is further treated by burning or with aqua regia. The soln. is reused for prepg. fuel cell electrolyte or for coating the catalyst.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-288732

(43) 公開日 平成11年(1999)10月19日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
H 0 1 M 8/04		H 0 1 M 8/04 Z
B 0 1 J 38/00	3 0 1	B 0 1 J 38/00 3 0 1 Z
B 2 9 B 17/02	Z A B	B 2 9 B 17/02 Z A B
H 0 1 M 8/10		H 0 1 M 8/10
// B 2 9 K 105:26		
審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 8 頁)		

(21) 出願番号	特願平10-90048	(71) 出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	平成10年(1998)4月2日	(72) 発明者	星 信人 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
		(72) 発明者	池田 正紀 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池用材料の回収および再利用方法

(57) 【要約】

【課題】 使用済み固体高分子型燃料電池からの触媒金属の回収を容易にすると同時にスルホン酸を有する含フッ素ポリマーを回収し、固体高分子型燃料電池の主要材料の効率的なりサイクル利用を可能にする方法を提供する。

【解決手段】 該含フッ素ポリマーを溶解する溶媒中で、燃料電池用イオン交換膜／電極接合体の溶解処理を行い、該含フッ素ポリマー溶液と触媒金属を含む不溶物部分とに分離する工程を含む、燃料電池用材料の回収方法である。また回収された該含フッ素ポリマーを、イオン交換膜および／または電極触媒被覆剤として再利用する方法である。

**【特許請求の範囲】**

**【請求項1】** スルホン酸基を有する含フッ素ポリマーからなるイオン交換膜（a）と、このイオン交換膜に接合される、触媒金属を担持した導電性担体とプロトン伝導性ポリマーからなる電極触媒被覆剤を主要構成材料とするガス拡散電極（b）とで構成される膜／電極接合体を有する固体高分子型燃料電池から、触媒金属および含フッ素ポリマーを回収する方法において、該含フッ素ポリマーを溶解する溶媒中で上記膜／電極接合体の溶解処理を行うことで該含フッ素ポリマーの溶液と、触媒金属を担持した導電性担体を含む不溶物部分とに分離する工程を含むことを特徴とする、固体高分子型燃料電池用材料の回収方法。

**【請求項2】** 触媒金属が貴金属を含んでなることを特徴とする、請求項1記載の固体高分子型燃料電池用材料の回収方法。

**【請求項3】** 触媒金属を担持した導電性担体が炭素材料である、請求項1又は2記載の固体高分子型燃料電池用材料の回収方法。

**【請求項4】** プロトン伝導性ポリマーからなる電極触媒被覆剤が、スルホン酸基を有する含フッ素ポリマーからなることを特徴とする、請求項1、2又は3記載の固体高分子型燃料電池用材料の回収方法。

**【請求項5】** 触媒金属を担持した導電性担体を含む不溶物部分に、燃焼または王水処理を施すことにより触媒金属を回収することを特徴とする、請求項1、2、3又は4記載の固体高分子型燃料電池用材料の回収方法。

**【請求項6】** 請求項1、2、3、4又は5記載の固体高分子型燃料電池用材料の回収方法で得られたスルホン酸基を有する含フッ素ポリマーを、ガス拡散電極を構成する電極触媒被覆剤として再利用することを特徴とする、固体高分子型燃料電池用材料の再利用方法。

**【請求項7】** 請求項1、2、3、4又は5記載の固体高分子型燃料電池用材料の回収方法で回収されたスルホン酸基を有する含フッ素ポリマーを、固体高分子型燃料電池用イオン交換膜の製造に再利用することを特徴とする、固体高分子型燃料電池用材料の再利用方法。

**【請求項8】** 請求項1、2、3、4又は5記載の固体高分子型燃料電池用材料の回収方法で回収されたスルホン酸基を有する含フッ素ポリマー溶液からキャスト法で膜を製造し、その後に該膜を50～200℃で加熱処理して固体高分子型燃料電池用イオン交換膜として再利用することを特徴とする、固体高分子型燃料電池用材料の再利用方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【発明の属する技術分野】** 本発明は、固体高分子型燃料電池用に用いられる材料の回収および再利用方法に関し、さらに詳しくは該固体高分子型燃料電池にイオン交換膜および電極触媒被覆剤として用いられるスルホン酸

基を有する含フッ素ポリマーと触媒の回収および再利用方法に関する。

**【0002】**

**【従来の技術】** 燃料電池は、電池内で水素やメタノール等の燃料を電気化学的に酸化することにより、燃料の化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換して取り出すものであり、近年、クリーンな電気エネルギー供給源として注目されている。特にプロトン交換膜を電解質として用いる固体高分子型燃料電池は、高出力密度が得られ、低温作動が可能なことから電気自動車用電源として期待されている。

**【0003】** このような固体高分子型燃料電池の基本構造は、イオン交換膜と、その両面に接合された一対の、触媒層を有するガス拡散電極とで構成され、さらにその両側に集電体を配する構造からなっている。そして、一方のガス拡散電極（アノード）に燃料である水素やメタノールを、もう一方のガス拡散電極（カソード）に酸化剤である酸素や空気をそれぞれ供給し、両方のガス拡散電極間に外部負荷回路を接続することにより、燃料電池として作動する。このとき、アノードで生成したプロトンはイオン交換膜を通してカソード側に移動し、カソードで酸素と反応して水を生成する。ここでイオン交換膜はプロトンの移動媒体、及び水素ガスや酸素ガスの隔膜として機能している。従ってこのイオン交換膜としては高いプロトン伝導性、強度、化学的安定性が要求され、現在のところ、このような機能を有する膜材料としては米国デュポン社製の「ナフィオン（登録商標）」や旭化成工業（株）製の「アシプレックスS（登録商標）」に代表されるパーフルオロスルホン酸ポリマー等のスルホン酸基を有する含フッ素ポリマーが使用されている。

**【0004】** 一方、ガス拡散電極の触媒としては、一般に白金等の貴金属をカーボン等の電子伝導性を有する担体に担持したものが用いられている。このガス拡散電極に担持されている触媒上へのプロトン移動を媒介し、該触媒の利用効率を高める目的で、電極触媒被覆剤としてやはりプロトン伝導性高分子電解質が用いられているが、この材料としてもイオン交換膜と同じパーフルオロスルホン酸ポリマー等のスルホン酸基を有する含フッ素ポリマーを使用することができる。ここでは電極触媒被覆剤であるスルホン酸基を有する含フッ素ポリマーはガス拡散電極の触媒のバインダーとして、あるいはイオン交換膜とガス拡散電極との密着性を向上させるための接合剤としての役割も担わせることもできる。

**【0005】** このように燃料電池にはガス拡散電極の触媒として、一般に白金等の高価な貴金属類が用いられている上に、イオン交換膜としてあるいは電極触媒被覆剤として用いられているパーフルオロスルホン酸ポリマー等のスルホン酸基を有する含フッ素ポリマーもまた極めて高価な材料である。このうち、貴金属等の触媒金属については燃料電池実用化の前提としてリサイクル利用が

想定されているが、実際に回収処理を行うためには、触媒表面を覆っている電極触媒被覆剤としての含フッ素ポリマーを完全に除去する必要がある。また、イオン交換膜とガス拡散電極との接合体の大半は含フッ素ポリマーやカーボン等で占められている。これを燃焼により除去しようとするれば含フッ素ポリマーは極めて燃焼しにくい上に、燃焼した場合でも含フッ素ポリマーから発生する腐食性のフッ酸が廃ガス中に多量に含まれるためにフッ酸除去のための特別な廃ガス処理設備が必要となる。

【0006】また、例えば膜／電極接合体から直接、触媒金属を王水等に溶かし出して回収しようとするれば、触媒を被覆している含フッ素ポリマーが障害となって完全な溶出は困難なものとなっていた。その上、たとえ溶出できたとしても触媒金属に比して大量に含まれる含フッ素ポリマーのため、大量の王水を必要とすることになる。このように、白金等の触媒金属の回収は決して容易なものではなかった。

【0007】一方、固体高分子型燃料電池のイオン交換膜として用いられる、スルホン酸基を有する含フッ素ポリマーについては、特開平8-171922号公報に膜のまま回収、再利用する方法が記載されているが、このイオン交換膜は洗浄や乾燥を繰り返すとその膨潤・収縮のためにしわが寄ったり変形したりするために同一のセルに再度組み込むことは極めて困難である。従って、該含フッ素ポリマーを回収、再利用する実用的な方法はこれまでに検討されておらず、上記のように特殊な廃ガス処理装置を備えた設備で焼却処理を行うか、触媒金属を回収することなく埋め立てによる廃棄処分を行うしかなかった。このような方法は、廃棄処理コストを引き上げ、あるいは環境への負荷を増大させるものである。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来困難であった使用済み固体高分子型燃料電池からの触媒金属の回収を容易にする方法を提供すると同時に、同じく高価で有用な材料であるスルホン酸基を有する含フッ素ポリマーを回収し、固体高分子型燃料電池の主要材料の効率的な再利用を可能とする方法を提供するものである。

【0009】

【発明を解決するための手段】すなわち、本発明は下記の通りである。

1. スルホン酸基を有する含フッ素ポリマーからなるイオン交換膜(a)と、このイオン交換膜に接合される、触媒金属を担持した導電性担体とプロトン伝導性ポリマーからなる電極触媒被覆剤を主要構成材料とするガス拡散電極(b)とで構成される膜／電極接合体を有する固体高分子型燃料電池から、触媒金属および含フッ素ポリマーを回収する方法において、該含フッ素ポリマーを溶解する溶媒中で上記膜／電極接合体の溶解処理を行うことで該含フッ素ポリマーの溶液と、触媒金属を担持した導電性担体を含む不溶物部分とに分離する工程を含

むことを特徴とする、固体高分子型燃料電池用材料の回収方法。

2. 触媒金属が貴金属を含んでなることを特徴とする、1記載の固体高分子型燃料電池用材料の回収方法。

3. 触媒金属を担持した導電性担体が炭素材料である、1又は2記載の固体高分子型燃料電池用材料の回収方法。

4. プロトン伝導性ポリマーからなる電極触媒被覆剤が、スルホン酸基を有する含フッ素ポリマーからなることを特徴とする、1、2又は3記載の固体高分子型燃料電池用材料の回収方法。

5. 触媒金属を担持した導電性担体を含む不溶物部分に、燃焼または王水処理を施すことにより触媒金属を回収することを特徴とする、1、2、3又は4記載の固体高分子型燃料電池用材料の回収方法。

6. 1、2、3、4又は5記載の固体高分子型燃料電池用材料の回収方法で得られたスルホン酸基を有する含フッ素ポリマーを、ガス拡散電極を構成する電極触媒被覆剤として再利用することを特徴とする、固体高分子型燃料電池用材料の再利用方法。

7. 1、2、3、4又は5記載の固体高分子型燃料電池用材料の回収方法で回収されたスルホン酸基を有する含フッ素ポリマーを、固体高分子型燃料電池用イオン交換膜の製造に再利用することを特徴とする、固体高分子型燃料電池用材料の再利用方法。

8. 1、2、3、4又は5記載の固体高分子型燃料電池用材料の回収方法で回収されたスルホン酸基を有する含フッ素ポリマー溶液からキャスト法で膜を製造し、その後に該膜を50～200℃で加熱処理して固体高分子型燃料電池用イオン交換膜として再利用することを特徴とする、固体高分子型燃料電池用材料の再利用方法。

【0010】本発明は、固体高分子型燃料電池を構成するイオン交換膜とガス拡散電極との接合体(以下、膜／電極接合体と称す。)から高価な有用材料を効果的に回収する方法を提供するものであって、その特徴は該膜／電極接合体からスルホン酸基を有する含フッ素ポリマーを溶媒で溶解し、該含フッ素ポリマーの溶液と、触媒金属を含む不溶物部分とに分離する工程を含むことにある。即ち、イオン交換膜、及び触媒を被覆している含フッ素ポリマーを溶解、分離することによって、

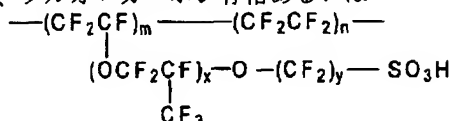
(1) 膜／電極接合体の主成分である含フッ素ポリマーを除いてあるので、触媒金属の含有率が飛躍的に高まり、該金属の回収操作が容易になる。

(2) もはや触媒金属を被覆している成分がないので、直接王水等で金属成分を溶かし出すこともできる。

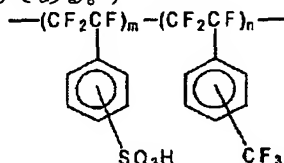
【0011】その上、一方のスルホン酸基を有する含フッ素ポリマー溶液は、適当な精製を施すことにより、溶液としての用途に供することができる。即ち、溶液の濃度や溶媒組成を再調整すれば、まさに電極触媒被覆剤、接合剤および／または電極触媒バインダー(以下、電極

触媒被覆剤等と称す。)の溶液そのものであり、キャスト法で製膜すればイオン交換膜として再利用することも可能である。

【0012】即ち、本発明では上記回収操作において含フッ素ポリマーを溶解させる工程を含ませることによって、有用な材料である触媒金属やイオン交換膜および／または電極触媒被覆剤等をリサイクル利用する方法を同時に達成するものである。以下、本発明の構成要件について順次説明する。本発明でいうスルホン酸基を有する含フッ素ポリマーとは、フルオロカーボン骨格あるいは



【0014】(式中、 $x=0\sim 2$ の整数、 $y=2\sim 3$ の整数、 $n/m=1\sim 10$ である。)



【0016】(式中、 $n/m=0.1\sim 2$ である。) 実際、(1)式のポリマーとしては、デュボン社製の「ナフィオン(登録商標)」や旭化成工業(株)製の「アシプレックスS(登録商標)」等が知られており、(2)式のポリマーは特表平8-512358号公報に燃料電池としての使用が記載されている。これらの中で、(1)式のようなパーフルオロポリマーが、燃料電池として用いたときの安定性に優れ、且つ高価であることから、本発明の方法を適用する対象の材料として好ましい。

【0017】また、このような含フッ素ポリマーを溶解して溶液にする方法は、特公昭48-13333号公報や特開平5-223181号公報等に記載されている。これらは燃料電池用触媒等の被覆を目的としたもので、100%の純粋なポリマーのみを溶解の対象とする方法を開示したものである。回収・再利用目的の場合は電極との接合体という複合材料を溶解処理の対象として、これらの条件を用いることができる。

【0018】即ち、本発明において含フッ素ポリマーを溶解する溶媒としては、一般に極性の高い有機溶媒または含フッ素化合物を単独で、あるいは極性の高い有機溶媒と水や含フッ素化合物との混合溶媒等が用いられる。前者の極性の高い有機溶媒としては、アルコール類、アミド類、ケトン類、エーテル類、ニトリル化合物類、含硫黄化合物類等が用いられる。具体的には、アルコール類としてはメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、t-ブチルアルコール、ペンタノールの各種異性

ヒドロフルオロカーボン骨格に置換基としてスルホン酸基を有するポリマーであって、分子内にエーテル基や塩素やカルボン酸基やリン酸基や芳香環を有していてもよい。一般的にはパーフルオロカーボンを主鎖骨格とし、パーフルオロエーテルや芳香環等のスペーサーを介してスルホン酸基を有するポリマーが用いられる。具体例としては下記(1)式や(2)式で表される構造のポリマーを例示することができる。

【0013】

【化1】

(1)

【0015】

【化2】

(2)

体、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、プロピルセロソルブ等が挙げられ、アミド類としてはジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等が挙げられ、ケトン類としてはアセトン、2-ブタノン等が挙げられ、エーテル類としてはエチルエーテル、プロピルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等が挙げられ、ニトリル化合物類としてはアセトニトリル、プロピオニトリル、バレロニトリル、マロニトリル、アジポニトリル等が挙げられ、含硫黄化合物類としてはジメチルスルホキシド、スルホラン等が挙げられる。これらは混合物として用いることもできる。また、含フッ素化合物としては、具体的にはCFC113等のCFC類、HCFC225ca、HCFC225cb、HCFC123等のHCFC類、HFC236ea、HFC338pcc、HFC43-10mee、HFC53-12myee等のHFC類、パーフルオロブチルメチルエーテル、パーフルオロブチルエチルエーテル等のヒドロフルオロエーテル類、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパノール、2,2,2-トリフルオロエタノール、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンタノール、2-(パーフルオロブチル)エタノール、2-(パーフルオロヘキシル)エタノール、3-(パーフルオロヘキシル)プロパノール等のフルオロアルコール類等が挙げられる。これらもまた混合物として

用いることもできる。

【0019】上記極性の高い有機溶媒を水と混合して用いる場合には極性の高い有機溶媒の単独または2種以上の混合物20～100重量%と、水0～80重量%からなる混合溶媒として用いられる。また極性の高い有機溶媒と含フッ素化合物とを混合して用いる場合には任意の割合での使用が可能である。これらの溶媒の中で、スルホン酸基を有する含フッ素ポリマーが(1)式で表されるポリマーである場合には、特に水とアルコール類の混合溶媒、アルコール類等の含酸素化合物と含フッ素化合物との混合溶媒、ニトリル化合物類と含フッ素化合物との混合溶媒、2-(パーフルオロヘキシル)エタノール等の長鎖のフルオロアルコール類が溶解性が高く好ましい。

【0020】本発明において溶解処理の対象となる膜／電極接合体は基本的にはイオン交換膜とガス拡散電極からなり、この他にカーボンペーパー等からなる集電体が含まれることがある。固体高分子型燃料電池の一般的な構成として、イオン交換膜は前記のスルホン酸基を有する含フッ素ポリマーからなり、その厚さとしては、通常は30～200 $\mu$ m程度のものが用いられる。さらにポリテトラフルオロエチレン等の織布からなる芯材を含むこともある。さらにはポリテトラフルオロエチレン等の多孔膜にスルホン酸基を有する含フッ素ポリマーをドープしたものが用いられることもある。

【0021】また、燃料電池に使用されるガス拡散電極は、触媒金属の微粒子を担持した導電性担体と、プロトン伝導性ポリマーからなる電極触媒被覆剤を主要構成材料とするものであり、ポリテトラフルオロエチレン等の撥水剤が含まれることもある。触媒金属としては、白金、金、銀、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム等の貴金属類、あるいはそれらをの合金、それらを含む合金が使用可能であり、触媒金属が貴金属を含んでいる場合に本発明は特に有用である。実際、多くの場合、触媒金属としては白金が用いられている。導電性の担体としては、一般にカーボンブラック、活性炭、黒鉛等の各種炭素材料が用いられる。尚、ポリテトラフルオロエチレン等の撥水剤は集電体中にも含まれることがある。電極触媒被覆剤としては、プロトン伝導性を有する材料であればよいが、化学的に安定な材料が好ましいことから、膜材料と同種類のスルホン酸を有する含フッ素ポリマーが用いられることが多い。本発明の方法は、電極触媒被覆剤にも含フッ素ポリマーが用いられる場合に特に有用性が高い。

【0022】これらの膜／電極接合体を構成する材料の中で、イオン交換膜中の芯材や電極等に含まれる撥水剤としてのポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系材料は不溶性、不燃性、且つ燃焼時にフッ化水素ガスの発生源となる点で本発明の回収方法における妨害物質となりうるものである。しかしながら、芯材は、イオン交換膜

の溶解後は容易に濾別することができ、撥水剤は用いられていたとしてもその量は極めて微量なので本発明の方法に影響を及ぼすことはない。

【0023】次に本発明における固体高分子型燃料電池用材料の回収方法について具体的に説明する。使用済み、あるいは欠陥等の理由でリサイクルに供される燃料電池は、まずハウジングや配管部品をはずし、ガスケットを除去し、膜／電極接合体を取り出す。この場合、集電体は取り外してから溶解処理を行うことが好ましいが、イオン交換膜と強固に密着している場合は必ずしも取り外す必要はない。ただし、使用済みの膜／電極接合体には金属イオンが蓄積していることがあるので、その場合には溶解処理の前に酸洗浄を行い、該金属イオンを除去しておくことが好ましい。

【0024】この膜／電極接合体は必要により破碎し、所定の溶媒を加え、以下の溶解操作を行う。このとき、用いる溶媒の量は該含フッ素ポリマーを完全に溶かすだけの量があればよいが、一般には過剰量が用いられ、溶解処理を行う膜／電極接合体の重量に対して5～10000倍、好ましくは10～1000倍程度の量が用いられる。また溶解温度は、該含フッ素ポリマーが溶ける温度であればよいが、その温度が溶媒の常圧での沸点を超えていれば、加圧下で溶解処理を行ってもよい。一般には室温～270℃の範囲で溶解処理が行われる。溶解処理を行う時間は、完全な溶解に必要な時間であればよく、通常は1分～1日程度である。溶解を速めるために攪拌や超音波照射を行ってもよい。

【0025】溶解処理後は、含フッ素ポリマー溶液と、触媒金属を含む不溶物部分とに分離することになるが、触媒金属を担持した触媒は微粒子なので、芯材やカーボンペーパー等の大きな材料は網状のフィルターで容易に除去することができる。また、後の分離操作を容易にするためにも除去しておく方が好ましい。触媒粒子を分散して含む含フッ素ポリマー溶液からは、濾過、自然沈降、遠心分離等の手段により触媒等の不溶物を分離するが、該含フッ素ポリマー溶液は高濃度では粘稠なので、適度な粘度となるように希釈等の方法で濃度を調整しておくことが望ましい。希釈する場合は、溶媒は溶解時の溶媒と異なってもよい。濾過は2～10kg/cm<sup>2</sup>程度の加圧濾過が好ましく、粘度を下げるために溶液を50～200℃程度に加熱しておくことが好ましい。濾材としては広範な種類のものが使用できるが、後で担体カーボンと共に燃焼処理する方法を採用する場合には濾紙や可燃性ポリマー材料からなるフィルターが好ましい。触媒粒子を保持しやすくするために、濾紙粉末や珪藻土等の濾過助剤を使用してもよい。濾過後は適当な溶媒で濾材を洗浄する。

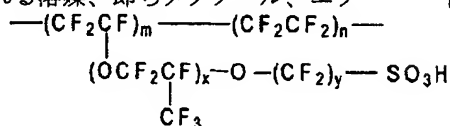
【0026】自然沈降の場合は、濾過の場合よりもさらに希釈する方が好ましく、0.01～1重量%程度の濃度が好ましい。例えば液深が1m程度であれば少なくと

も1時間以上、好ましくは1日以上静置した後に上層部を分離する。下層部はさらに希釈して同様の操作を繰り返す。溶解していたポリマーの90%以上、好ましくは99%以上が分離された後、下層部の溶媒を濾過または蒸留で除き、主として触媒粒子からなる不溶物部分を得る。

【0027】また遠心分離の場合、触媒粒子の比重は金属の担持量に依るので条件は一概には決められないが、効率よく短時間で触媒粒子を沈降させるために、遠心力は1000G以上が好ましく、2000G以上がさらに好ましく、5000G以上がさらに好ましい。このようにして分離された触媒金属を含む不溶物部分から貴金属等の有用金属を回収する方法としては、溶出を妨害する触媒金属周辺の含フッ素ポリマーがもはや存在しないので直接王水で白金などの貴金属成分を溶かし出す方法、あるいは焼却して炭素成分や濾材等を除き、残った灰分を王水に溶かし、貴金属を溶液として回収する方法が考えられるが、後者の場合、白金等の触媒金属以外の不溶物成分が、主としてカーボン系の材料からなっていることから、これを焼却処理を行うことにより、カーボン材料を効果的に除去することができる。残った灰分はより高濃度に金属成分を含み、効率よく回収することができる。また焼却処理において、主たる含フッ素ポリマーが既に除去されているので、廃ガス中に腐食性のフッ酸が含まれることがほとんどなく、フッ酸除去のための特別な廃ガス処理設備を必要としない。

【0028】一方、含フッ素ポリマー溶液の方はイオン交換膜および／または電極触媒被覆剤等として再利用することができる。再利用するに当たっては、既に固形の不純物は除去してあるが、溶解している不純物を含んでいる場合には当該不純物を除去するような工程が必要な場合がある。例えば、ポリマーの種類によっては再沈殿による精製を行ってもよく、炭化水素等の該含フッ素ポリマー溶液と混合しない溶剤で、油性の不純物を抽出除去することもできる。また、粗ポリマーを適当な膨潤溶媒で膨潤、洗浄して精製することもできる。また、過酸化水素水やオゾンのような酸化剤で処理して不純物成分を酸化分解除去することもできる。

【0029】該含フッ素ポリマー溶液を電極触媒被覆剤等として再利用する場合には、先に示したように該溶液はかなり希釈された状態で回収されるので適当な濃度に濃縮する必要がある。通常は3重量%～20重量%のものが用いられる。また必要により一般に含フッ素ポリマーの溶液として用いられる溶媒、即ちメタノール、エタ



【0035】(式中、 $x=0\sim2$ の整数、 $y=2\sim3$ の整数、 $n/m=1\sim10$ である。)

ノール、1-プロパノール、2-プロパノール、ブタノール等の低級アルコール、あるいはこれらと水との混合溶媒等に置換して用いられる。

【0030】一方、該含フッ素ポリマーをイオン交換膜として再生処理する方法としては、例えば該含フッ素ポリマー溶液を必要により濃縮や溶媒置換を行った後、キャスト法による製膜、貧溶媒の凝固浴に浸漬して製膜する湿式製膜、末端基を適当な官能基に変換した後、熔融製膜する方法等が挙げられる。キャスト法による製膜や湿式製膜を行った場合には加熱処理により強度等の膜性を調整することができる。この場合、加熱処理する温度は50～200℃が適当で、好ましくは80～200℃、さらに好ましくは100～200℃とする。また、熔融製膜する方法としては、スルホン酸基を各種の方法で酸フルオライドに変換した後、製膜する方法などが挙げられる。

【0031】尚、本発明の方法で回収した含フッ素ポリマーの溶液は、膜の補修やコーティング用等の溶液として、他の目的に転用することも可能である。以上示したように、本発明の方法に従えば、従来困難であった使用済み燃料電池からの触媒金属の回収を容易にするとともに、同じく高価で有用な材料であるスルホン酸基を有する含フッ素ポリマーを同時に回収できる。従って該ポリマーの再利用を図ることも可能になり、廃棄物を大幅に削減できることから環境への負荷を低減することができる。

#### 【0032】

【発明の実施の形態】以下実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。

#### 【0033】

【実施例1】<膜／電極接合体(MEA)作製>40重量%の白金触媒担持カーボン(米国E-T-E-K社製)に、交換容量950g/当量の下記(1)式で表される含フッ素ポリマーを5重量%の濃度で水-エタノール(体積比1:1)の混合溶媒に溶解した溶液(商品名、アシプレックス-SS950、旭化成工業(株)製)を、白金触媒とポリマーとの重量比が2:1となるように添加し、均一に分散させてペーストを調製した。このペーストを200メッシュのスクリーンを用いて、触媒面積2cm×2cmとなるようにテフロンシート上に塗布した後、大気雰囲気中100℃で乾燥・固定化し、白金担持量0.25mg/cm<sup>2</sup>の触媒シートを得た。

#### 【0034】

#### 【化3】

(1)

2枚の触媒シートの触媒層を向かい合わせ、その間に交換容量950g/当量、厚さ100μm、膜面積3cm



×3 cmの同じく(1)式で表される含フッ素ポリマーからなる膜(商品名、アシプレックス-S1004、旭化成工業(株)製)をはさみ、150℃、圧力50 kg/cm<sup>2</sup>でホットプレスした後、両面のテフロンシートを剥がし、膜/電極接合体(MEA)を作製した。

＜分離と回収＞電池としての評価試験後の上記膜/電極接合体5個(9.2 g)を1 cm角以下程度に裁断し、これに水-エタノール(体積比1:1)の混合溶媒500 mlを加え、オートクレーブ中、230℃で20時間攪拌し、溶解処理を行った。溶解後は黒色のスラリーが得られた。室温まで冷却後、さらに1リットルのエタノールで希釈し、60℃で加圧濾過(濾紙:東洋濾紙製、No. 4A、濾過助剤:東洋濾紙製、濾紙粉末C)し、濾紙上の触媒は500 mlのエタノールで洗浄した。濾液は再度60℃で加圧濾過(濾紙:東洋濾紙製、No. 4A、濾過助剤:セライト)し、さらに500 mlのエタノールで洗浄したところ、ほぼ無色のポリマー溶液(濾液)を得た。

【0036】白金とポリマーの分離の程度を調べるために、まず1回目、2回目濾過の濾過助剤部分の固体<sup>19</sup>F-NMRスペクトルを測定したところ、ポリマーに由来する吸収は検出されなかった。次に、1回目、2回目濾過の濾紙及び濾過助剤から王水で白金を溶出させ、一方濾液からはその50 mlを蒸発乾固した後、1 mlの王水に溶解した溶液についてそれぞれICPで白金の量を調べたところ、白金の分布の相対比は濾紙上(1回目)、濾紙上(2回目)、濾液でそれぞれ99.9%以上、0.1%以下、0%であり、含フッ素ポリマーと白金とはほぼ完全に分離されていることがわかった。特に白金を含む成分にはフッ素分も含まず、大部分が容易に燃焼可能な濾紙やカーボンであることから、白金は灰分として高濃度で回収することが可能となった。

＜膜の再生＞洗浄液を含む濾液はまず約300 mlまで濃縮した後、ステンレスバットに展開し、乾燥空気をフローして風乾させた。得られたポリマーを100 mlのn-プロパノールに溶解し、その一部をシャーレに展開して常温で風乾し、さらに150℃で2時間加熱しながら真空乾燥して淡褐色のキャストフィルム(膜厚55 μm)を作成した。この膜の引張り強度を測定したところ、200 kg/cm<sup>2</sup>(伸度48%)で、新膜の206 kg/cm<sup>2</sup>(伸度53%)と同等のものであった。得られた膜はさらに沸騰3%過酸化水素水中で1時間、沸騰蒸留水中で1時間、沸騰2N硫酸中で1時間、沸騰蒸留水中で1時間それぞれ処理し、最後に110℃で16時間真空乾燥してMEA作製用に供した。

【0037】再生膜について新膜の場合と同様にMEAを作製し、電池としての出力特性を評価したところ、初期特性、300時間の連続運転においても新膜との差異は認められなかった。

【0038】

【実施例2】実施例1と同様に、評価試験後の膜/電極接合体5個(9.2 g)を1 cm角以下程度に裁断し、これに水-エタノール(体積比1:1)の混合溶媒500 mlを加え、オートクレーブ中、230℃で20時間攪拌し、溶解処理を行った。得られたスラリーを室温まで冷却後、さらに1.5リットルのエタノールで希釈し、室温で5日間静置した。上澄みの約9割を回収し、残りをエタノールで約5倍に希釈して再度室温で24時間静置した。同様に上澄みの約9割を回収し、残りを希釈、静置する操作をさらに2回繰り返した。

【0039】沈殿を含む成分は乾燥し、50 mlの王水で白金を溶解し、ICPで白金量を求めたところ、196 ppmであり、触媒層の白金担持量0.25 mg/cm<sup>2</sup>として計算した理論量の98%を回収できた。一方、上澄み液(3500 ml)を集め、そのうち50 mlを蒸発乾固した後、1 mlの王水に溶解した溶液についてICPで白金量を求めたが、検出限界以下であった。この上澄み液を実施例1と同様に濃縮、風乾し、最後に50℃で16時間真空乾燥してポリマー9.1 gを回収した(回収率100%)。このポリマーを100 mlのn-プロパノールに溶解した溶液からキャストフィルム(膜厚70 μm)を作成し、得られた膜を実施例1と同様に処理し、MEA作製用の膜とした。

【0040】再生膜について実施例1と同様にMEAを作製し、電池としての出力特性を評価したところ、初期特性、300時間の連続運転においても新膜との差異は認められなかった。

【0041】

【実施例3】実施例1と同様の評価試験後の膜/電極接合体1個(1.8 g)を1 cm角以下程度に裁断し、これに2-(パーフルオロヘキシル)エタノール100 mlを加え、130℃で1時間攪拌し、溶解処理を行った。得られたスラリーを200 mlのエタノールで希釈し、遠心分離機(6000 G、1時間)で触媒を沈降させた。上澄みの約8割を回収し、残りをエタノールで約5倍に希釈して再度遠心分離した。同様に上澄みの約8割を回収し、残りを希釈、遠心分離する操作をさらに3回繰り返した。

【0042】沈殿を含む成分は乾燥し、50 mlの王水で白金を溶解し、ICPで白金量を求めたところ、38 ppmであり、白金使用量の95%を回収できた。一方、上澄み液(約1200 ml)を集め、そのうち50 mlを蒸発乾固した後、1 mlの王水に溶解した溶液についてICPで白金量を求めたが、検出限界以下であった。この上澄み液を実施例1と同様に濃縮、風乾し、最後に50℃で16時間真空乾燥してポリマー1.7 gを回収した(回収率99%)。

【0043】得られたポリマーを、5重量%の濃度になるように水-エタノール(体積比1:1)の混合溶媒に溶解し、アシプレックス-S S950の代わりに用いた



以外、実施例1と同様に白金担持量 $0.25\text{ mg/cm}^2$ の触媒シートを作製した。該触媒シートと実施例2で作製した再生膜を用い、実施例1と同様にMEAを作製し、電池としての出力特性を評価したところ、初期特性、300時間の連続運転においても新膜との差異は認められなかった。

【0044】

【比較例1】評価試験後の膜／電極接合体1個を1cm角以下程度に裁断し、50mlの王水に1時間浸漬した溶液についてICPで白金量を求めたところ、32pp

mであった。これは膜／電極接合体に含まれる白金量の80%に相当する。

【0045】

【発明の効果】従来困難であった使用済み燃料電池からの触媒金属の回収を容易にするとともに、同じく高価で有用な材料であるスルホン酸基を有する含フッ素ポリマーを同時に回収できる。従って該ポリマーの再利用を図ることも可能になり、廃棄物を大幅に削減できることから環境への負荷を低減することができる。